

WEST **Generate Collection**

L5: Entry 21 of 28

File: JPAB

Sep 26, 1989

PUB-NO: JP401240683A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01240683 A

TITLE: COMPOSITION OF ETCHING SOLUTION FOR COPPER AND ETCHING METHOD

PUBN-DATE: September 26, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, YOSHINARI

AKASHI, SUMIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANSHIN KAGAKU KOGYO KK

APPL-NO: JP63066709

APPL-DATE: March 19, 1988

US-CL-CURRENT: 216/106; 216/106

INT-CL (IPC): C23F 1/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the compsn. of an etching soln. in which the lowering of etching speed by chloric ions is prevented by adding effective amounts of benzotriazole to an etching soln. contg. specific ratios of sulfuric acid and hydrogen peroxide.

CONSTITUTION: Benzotriazole and/or tolyltriazole, 100-5000ppm, is incorporated into an etching soln. contg. 5-25vol.% sulfuric acid and 3-20vol.% hydrogen peroxide to prepare the compsn. of an etching soln. for copper. By this method, the compsn. of the etching soln. for copper in which the deterioration caused by chloric ions is prevented without drastically lowering the etching speed even if hydrogen ions contained in city water are mingled can be obtnd.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平1-240683

⑬ Int. Cl.⁴
C 23 F 1/18

識別記号 行内整理番号
6793-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日

審査請求 未請求 求求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銅のエッティング液組成物およびエッティング方法

⑯ 特願 昭63-66709
⑰ 出願 昭63(1988)3月19日

⑱ 発明者 山本 良成 山口県柳井市大字柳井1290番地-4
⑲ 発明者 赤司 造夫 山口県熊毛郡平生町大字平生村640-16番地
⑳ 出願人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

明細書

1. 発明の名称

銅のエッティング液組成物およびエッティング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硫酸5~25容量パーセントと過酸化水素3~20容量パーセントからなるエッティング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させた銅のエッティング液組成物。
(2) ベンゾチアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの含有量が100~50000ppmである特許請求の範囲第1項記載の銅のエッティング液組成物。

(3) 硫酸5~25容量パーセントと過酸化水素3~20容量パーセントからなるエッティング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの有効量を添加したエッティング液組成物を用いることを特徴とする銅のエッティング方法。

(4) ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの有効量が100~50000ppm

である特許請求の範囲第3項記載の銅のエッティング方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、プリント回路基板の製造における銅のエッティング液組成物およびエッティング方法に関する。

【従来の技術】

従来、銅のエッティングは、プリント回路基板の製造に欠くことができないプロセスである。

この銅のエッティング液としては、①塩化第二鉄系、②塩化銅系、③過硫酸アンモニウム系、④塩酸ナトリウム系が知られているが最近、低価格で廃液の処理が容易であり、かつ取り扱いの容易さ、および使用後のエッティング液からの銅の回収や硫酸の再利用が比較的容易なことから、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系がプリント回路基板の製造に多用されるようになってきた。プリント回路基板のエッティングでは、エッティング速度が一定でないと、エッティングにより形成された

特開平1-240683(2)

銅回路がサイドエッティングされ、固々の回路の回路幅が不均一となるため、エッティング速度を一定にする必要がある。しかしながら、この硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系にエッティング液の調製中またはプリント回路基板のエッティング中に塩素イオンが2 ppm以上混入してくると、エッティング速度が大幅に低下するという問題がある。例えば、水道水中に含まれる塩素イオンは50～250 ppmもあるため、水道水で洗浄したエッティング装置にエッティング液を入れただけで、水道水中に含まれる塩素イオンにより、2 ppm以上になりエッティング速度を大幅に落とすことになる。

従って、エッティング装置の洗浄も、プリント回路基板の前処理も塩素イオンの入らない純水を使用する必要がある。さらに、塩化銅系のエッティング液を使用していた装置を、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系に切り換える場合、いくら純水で洗浄しても塩素イオンが残存するということから、一度、塩化銅系のエッティング液を使用した装置では、硫酸と過酸化水素からなるエッTING

ppm含有させた銅のエッティング液組成物および上記のエッティング液組成物を用いる銅のエッティング方法である。本発明は、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系に塩素イオンが、混入することによって起こるエッティング速度の低下を、防止することおよび銅のエッティング速度を回復させることに関する。

本発明の銅のエッティング液組成物において、使用されるエッティング液の主成分である硫酸の濃度範囲は、5～25容量パーセントであり、好ましくは8～16容量パーセント、過酸化水素の濃度範囲は3～20容量パーセントであり、好ましくは6～12容量パーセントである。また、ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの濃度範囲は、100～5000 ppmであり、好ましくは300～20000 ppm、さらに好ましくは500～12000 ppmである。例えば、塩素イオンが低濃度(2～30 ppm)の場合に、エッティング速度を回復させるには、ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを10

グ液系の使用は実質上不可能であった。

この問題を解決するために硝酸銀を添加することによって塩素イオンを塩化銀として排除する方法が考えられ是したが、銀イオンの添加はエッティング液組成物である過酸化水素を異常に不安定にし、期待するエッティング速度の回復がみられない。

【発明の目的】

本発明者は、前記の問題を解決するため、銀電研究した結果、硫酸と過酸化水素からなるエッティング液系に塩素イオンが混入することによるエッティング速度の低下を防止することができ、また、一度、塩素イオンが入ってエッティング速度の低下したエッティング液を、ある程度回復させることができる銅のエッティング液組成物およびエッティング方法を提供するものである。

【発明の構成】

すなわち、本発明は、硫酸5～25容量パーセントと過酸化水素3～20容量パーセントからなるエッティング液に、ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを100～50000

0～2500 ppmの範囲で添加するのが適当であり、また塩素イオンが、比較的高濃度(30～60 ppm)の場合には、2500～12000 ppmのベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを添加すべきである。この様にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの添加量は、塩素イオンの量により適時変量される。本発明によれば、エッティング前にあらかじめ、エッティング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを加えておくと、たとえ塩素イオンが混入していてもエッティング速度の低下はなく、またエッティング途中に塩素イオンが混入してきても、エッティング速度を回復することができる。ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールは、一般的な工業薬品として多量に生産され、市販されている有機化合物であるため、価格的にも安価であり、容易に入手可能なものである。

また、エッティング液中の過酸化水素の安定性にも影響せず、本発明のエッティング液組成物を2～3週間放置して、再度使用してもエッティング速

特開平1-240683(3)

度が低下することなく使用できる。さらに、エッティング中において、塩素イオンが増加することにより、エッティング速度が低下する場合は、本発明の化合物を補充することによって、エッティング速度を回復させることができる。また、本エッティング液組成物に過酸化水素の安定剤が併用添加されることは何ら差し支えない。

これらの化合物の機構については、不明瞭ではあるが、産業上、非常に有効果な銅のエッティング組成物である。

【実施例】

以下に本発明を比較例および実施例により詳しく説明するが、この発明の範囲は本実施例の記載の態様に限定されるものではない。

比較例(1)～(6)および実施例(1)～(10)

比較例(1)～(6)として、スプレー式エッティング装置〔ツルミ工業(株)製〕に硫酸12容積パーセント、過酸化水素8容積パーセントおよび蒸留水80容積パーセントからなるエッティング

液60リットルを仕込み、ガラスエポキシ鋼基板(62mm×62mm、銅の厚さ18μ)をエッティング液の吐出に対して、垂直方向にセットして、エッティング液の吐出圧力を1.5kg/cm²、温度は50±1°Cの条件下で、塩素イオンを含まない状態でのエッティング速度を、エッティング液が噴射し始めてから完全に銅が溶解するまでの時間で測定した。また、上記と同じ装置および条件で塩素イオン(過酸化水素の分解に対して、不活性な塩化ナトリウムを使用した。)を各々2, 5, 10, 20, 30ppm添加した場合のエッティング速度の低下を測定した。

次に、本発明の実施例(1)～(5)としては、同じ装置および条件で塩素イオンを各々0, 10, 20, 30, 60ppmを含んだエッティング液にベンゾトリアゾールの有効量を添加して、エッティング速度を調べた。実施例(6)～(10)としては、前記実施例(1)～(5)で使用したベンゾトリアゾールの代わりに、トリルトリアゾールの有効量を添加した以外は同様な装置および条件で、

エッティング速度を調べた。それらの結果は表-1に示すようにエッティング速度を相当回復させた。

(以下余白)

特開平1-240683 (4)

表-1

化 合 物	名 称	添加量 (ppm)	エッティング時間(秒)	塗装(オン) (ppm)	
(1)		—	—	2.0	
(2)		—	—	3.0	
(3)		—	—	1000	
(4)		—	—	1700	
(5)		—	—	2400	
(6)		—	—	2500	
実		500	2.0	0	
(2)		500	2.5	10	
(3)		1000	3.0	20	
(4)		2000	3.0	30	
(5)		10000	3.5	60	
(6)		500	2.0	0	
(7)		500	3.0	10	
(8)		1100	3.0	20	
(9)		2500	3.5	30	
(10)		12000	3.5	60	

確認試験

エッティング速度が回復した実施例(5)および(10)のエッティング液の効果の確認性を確認するため、これらエッティング液の7日、14日、21日後のエッティング速度を同じ装置及び条件で測定した結果は、表-2に示すようにエッティング速度の低下はほとんどなかった。

(以下余白)

表-2

放置日数 (日)	実施例(5) のエッティング液	実施例(10) のエッティング液	
		エッティング時間(秒)	エッティング時間(秒)
0	3.5	3.5	—
7	3.5	3.6	—
14	3.6	3.6	—
21	3.6	3.7	—

特開平1-240683(5)

【発明の効果】

以上述べたように本発明の鋼のエッチング液組成物およびエッチング方法を用いれば、エッチング速度を著しく低下させることなく、塩素イオンによる劣化を防ぐ効果がある。

また、エッチング液組成物の調製には、水道水、工業用水が使用できるため、経済的にも有利であり、エッチングの処理時間が大幅に短縮できる。しかも、エッチング中に塩素イオンが増加してエッチング速度が低下しても、本発明に有用なベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾールを補充することによってエッチング速度を回復させる効果がある。

特許出願人

三新化学工業株式会社